(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3850902号
(P3850902)
(45)発行日　平成18年11月29日(2006.11.29)　(24)登録日　平成18年9月8日(2006.9.8)

(51)Int.Cl.　　F I
C08G 77/06 (2006.01)　　C08G 77/06
C08L 83/04 (2006.01)　　C08L 83/04

請求項の数 6　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平7-213276
(22)出願日　平成7年8月22日(1995.8.22)
(65)公開番号　特開平8-104752
(43)公開日　平成8年4月23日(1996.4.23)
審査請求日　平成13年10月17日(2001.10.17)
(31)優先権主張番号　296204
(32)優先日　平成6年8月25日(1994.8.25)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590001418
ダウ・コーニング・コーポレーション
DOW CORNING CORPORATION
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド（番地なし）
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100096932
弁理士　小川　泰二郎
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコーンエマルジョンおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

次の（ｉ）～（ｖ）のステップを含むシリコーンエマルジョンの製造方法：（ｉ）水、環状シロキサン、ノニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤を含む混合物を形成し；（ii）この混合物にオルガノシラノレートである重合開始剤を添加し；(iii)この混合物を加熱し；（iv）この加熱された混合物を攪拌し；（ｖ）エマルジョンが形成されるまで前記環状シロキサンを重合する。

【請求項２】

前記重合開始剤がナトリウムトリメチルシラノレート$NaOSi(CH_3)_3$、ナトリウムトリフェニルシラノレート$(C_6H_5)_3SiONa$、二ナトリウムジメチルシラノレート$(CH_3)_2Si(ONa)_2$及び二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレート$(CH_3)〔NH_2CH_2CH_2CH_2〕Si(ONa)_2$からなる群から選ばれる化合物である請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記ノニオン界面活性剤がポリオキシエチレン（４）ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン（２３）ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン（２）セチルエーテル、ポリオキシエチレン（１０）セチルエーテル、ポリオキシエチレン（２０）セチルエーテル、ポリオキシエチレン（２）ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン（１０）ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン（２０）ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン（２１）ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン（１００）ステアリルエーテル、ポリオキシエチ

レン（２）オレイルエーテル、ポリオキシエチレン（１０）オレイルエーテル、及びポリオキシエチレン（２０）オレイルエーテルからなる群から選ばれるエトキシル化アルコールである請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】

前記カチオン界面活性剤が塩化ジタロージメチルアンモニウム、メチル硫酸ジタロージメチルアンモニウム、塩化ジヘキサデシルジメチルアンモニウム、塩化ジ（水素化タロー）ジメチルアンモニウム、塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム、塩化ジエイコシルジメチルアンモニウム、塩化ジドコシルジメチルアンモニウム、酢酸ジ（水素化タロー）ジメチルアンモニウム、酢酸ジヘキサデシルジメチルアンモニウム、リン酸ジタロージプロピルアンモニウム、硝酸ジタロージメチルアンモニウム、塩化ジ（ココナッツアルキル）ジメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム及び塩化Ｎ－アルキル－トリメチルアンモニウムからなる群から選ばれる第４アンモニウム塩である請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項５】

前記混合物が５０℃以上９５℃未満の温度に加熱され、前記環状シロキサンが５時間以下重合される請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項６】

次の（ｉ）～（ｖ）のステップを含むシリコーンエマルジョンの製造方法：（ｉ）水、環状シロキサン及びカチオン界面活性剤を含む混合物を形成し；（ii）この混合物にオルガノシラノレートである重合開始剤を添加し；(iii）この混合物を加熱し；（iv）この加熱された混合物を攪拌し；（ｖ）エマルジョンが形成されるまで前記環状シロキサンを重合する。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は乳化重合方法及びポリマーの形成速度を高めることに関する。より詳しくは、新しく、より効率的な方法でエマルジョンを製造するための方法を導入する。

【０００２】

【発明が解決しようとする課題】

本発明によって解決された課題は、高粘度のシリコーンポリマーを含むエマルジョンを、当技術分野で公知の方法で可能なよりも短い時間で作る方法を提供することである。即ち、エマルジョン重合の標準的な方法は、シリコーンエマルジョンの調製に有効であるが、しばしば数日という長い時間の後にのみ適当なシリコーンエマルジョンを生じるという不利を持っている。幾つかの標準的な方法によれば、エマルジョン中のシリコーンポリマーが望みの高い粘度に到達するように重合を進めることを可能にするために、２～５日が必要であった。乳化重合方法において、ある種の特異な開始剤を用いることにより、本発明においてこの時間の問題が解決された。この開始剤はオルガノシラノレートであり、製造されたエマルジョンは標準的な方法により達成されるのと同じ又はより高い粘度のシリコーンポリマーを含む。しかしながら、本発明のエマルジョン形成速度はより短い時間で達成され、典型的にはたったの３時間である。標準的な条件下にエマルジョンポリマーを形成するに必要な時間に較べればこれは重大である。

【０００３】

本発明のシリコーンエマルジョンは、身体手入れの市場において特に有用であることが見いだされた。

【０００４】

本発明はより短い時間でシリコーンエマルジョンを製造する方法を提供する。このエマルジョンは、水、環状シロキサン、ノニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤の混合物を形成して水中にシロキサンを分散することにより製造できる。この混合物にオルガノシラノレートである重合開始剤を加える。この方法は、水、環状シロキサン、界面活性剤及び開始剤の混合物を加熱し；この加熱された混合物を攪拌し；そしてエマルジョンが形成

されるまでこの環状シロキサンを重合させるという、追加のステップを含む。

【０００５】

別の態様においては、前記エマルジョンはノニオン界面活性剤を加えることなく作られる。この場合、重合は環状シロキサン、カチオン界面活性剤及び重合開始剤のみを用いて行われる。

【０００６】

他の態様においては、シリコーンエマルジョンが調製され、周囲条件下に水を除くとエラストマー生成物が形成される。

【０００７】

本発明は、これらのシリコーンエマルジョンを用いて髪にコンディショニングの利点を与えることにも関する。

【０００８】

本発明から引き出される驚くべき利点は、本発明の特異な開始剤系を使用して、重合時間を短くして短時間にエマルジョンを製造することである。

【０００９】

更に得られる追加の利点は、高粘度の、一般には２５℃で測定した１０万センチストークス（mm^2／ｓ）を超える粘度のアミン官能性シロキサンを含むマイクロエマルジョンを製造することが可能である。

【００１０】

本発明において、「マイクロエマルジョン」とは、このエマルジョンの連続部分が連続相中に平均直径１４０nm未満の滴の形で存在する非連続シリコーン相を含む組成物であると考える。そのようなエマルジョンは、髪にコンディショニングの利益を与えるので、身体手入れ領域において特に有用である。

【００１１】

エマルジョンは、相互に実質的に不溶性の少なくとも２つの成分、及びこの２相の間の界面張力を低くする界面活性剤の混合物である。水性エマルジョンを顕微鏡観察すると２相、即ち油相及び水相が見える。各成分の割合に依存して、前記エマルジョンはｏ／ｗエマルジョン又はｗ／ｏエマルジョンとして特徴付けられる。この２つの主な区別は、どちらの成分、油相又は水相がこのエマルジョンの連続部分を形成しているかによる。非連続相は他の相中の滴の形成に存する。

【００１２】

ポリジオルガノシロキサンの水性エマルジョンを作る方法は、当技術分野で周知であり２つの種類に分けられる。即ち、エマルジョンは機械的方法によって作られ、またエマルジョンは乳化重合方法によって作られる。機械的方法によって作られるエマルジョンは、一般にはポリジオルガノシロキサン、界面活性剤及び水の混合物を均質化（ｈｏｍｏｇｅｎｉｚｅ）して望みの滴径を得ることを含む。

【００１３】

これに対して、高粘度ポリマーのエマルジョンを作る乳化重合方法は低粘度ポリマー前駆体、即ち、水に不溶性のモノマー又は反応性オリゴマー；水中にポリマー前駆体滴を安定させる界面活性剤；及び水溶性重合開始剤から出発する。一般には、前記触媒は塩酸のような強鉱酸又は水酸化ナトリウムのような強アルカリ性触媒である。これらの成分は水に加えられ、この混合物は攪拌され、反応が完了し、即ち望みの重合度に到達し、ポリマーのエマルジョンが形成されるまで、重合は進行される。

【００１４】

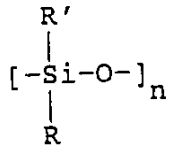
乳化重合法の１つの例が、米国特許Ｎｏ.２８９１９２０に記載されており、これはポリジメチルシロキサンの前駆体分子から出発してポリジメチルシロキサンの水性エマルジョンを作る方法を示している。そのような方法の他の例はＥＰ－Ａ２　０　４５９　５００に記載されている。

【００１５】

本発明の実施に用いられるポリジオルガノシロキサン前駆体は、水に比較的不溶性であ

り、乳化重合法を用いて重合される環状シロキサンを含む。好ましい環状シロキサンは次式で示される：

【化１】



ここに、Ｒ及びＲ’はメチル、エチル、プロピル、ビニル、アリル又はフェニルを表し；ｎは３、４、５又は６である。前記環状シロキサンとして、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン及びテトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサンのような純粋種又はこれらの混合物を用いることができる。例えば、３、４及び５つのシロキサン単位を有するシクロポリジメチルシロキサンの混合物を用いうる。

【００１６】

望むならば、前記反応材料は、分子中に重合可能な加水分解性基又はシラノール基を含む他の有機ケイ素化合物を少量含んでもよい。適当な化合物は、アミン官能性シラン、ビニル官能性シラン又はハロゲンアルキル官能性シランを含む。代表的なシランは、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－（アミノプロピル）トリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン及び３－クロロプロピルトリメトシシランである。

【００１７】

本発明において用いられる重合材料は、水、その中に形成されるポリジオルガノシロキサン滴を安定化するための有効量の界面活性剤、及びこのポリジオルガノシロキサン前駆体を重合するために充分な量の開始剤を含む。この前駆体の重合を触媒するのに用いられる開始剤の好ましい量は、用いられる開始剤に依存して組成物の全重量を基準として０．５～１５ｗｔ％である。

【００１８】

本発明において重合触媒として用いられる開始剤は、オルガノシラノレートである。これらのアルカリ金属塩はオルガノシラノールの金属誘導体で、式$R''_x Si(OM)_{4-x}$で示される。この式において、Ｒ”は炭素原子数１～６のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アミノアルキル基又はエポキシ基であり；ｘは１～３の値をとる。適当なアルキル及びアリールＲ”基はメチル、エチル及びフェニルである。適当なアルケニルＲ”基はビニル、アリル、プロペニル及びヘキセニルである。適当なアミノアルキルＲ”基はアミノプロピル及びエチレンジアミノプロピルである。適当なエポキシＲ”基は３－グリシドキシプロピル及び２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルである。Ｍは周期律表の第ＩＡ族中のアルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウムである。ナトリウムが好ましいアルカリ金属である。本発明にとって、ｘの値は好ましくは２又は３である。最も適当な開始剤は、ナトリウムトリメチルシラノレート$NaOSi(CH_3)_3$、ナトリウムトリフェニルシラノレート$(C_6H_5)_3SiONa$、二ナトリウムジメチルシラノレート$(CH_3)_2Si(ONa)_2$及び二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレート$(CH_3)〔NH_2CH_2CH_2CH_2〕Si(ONa)_2$である。

【００１９】

トリオルガノシラノールのナトリウム塩は、対応するヘキサオルガノジシロキサンとアルコール溶液中の水酸化ナトリウムとの反応から得られる。トリメチルシラノレートは、ヘキサメチルジシロキサンと液体アンモニア又は無水エーテル中でのナトリウムアミド又

はカリウムアミドとの反応により得られる。シラノレートは、トリオルガノアルコキシシランとアルカリ金属水酸化物との又はトリオルガノシラノールとアルカリ金属もしくはアルカリ金属水酸化物との反応によっても得られる。

【００２０】

上述のように、前記混合物は、好ましくはノニオン界面活性剤を含む。もっとも、それは本発明の別の態様においては除外できる。本発明にとって最も好ましいのはエトキシル化脂肪族アルコールであるが、他の種類のノニオン乳化剤も用いうる。そのような脂肪族アルコールエトキシレートは、それらの分子中に、炭素原子数８～２０の、例えばラウリル（C_{12}）、セチル（C_{16}）及びステアリル（C_{18}）のような脂肪族炭化水素残基にくっついた特徴的な基－（$OCH_2CH_2)_aOH$を含む。整数「ａ」は１～１００の値を取りうるが、典型的には１２～４０の値である。

【００２１】

本発明において適当であることが見いだされた商業的製品の例は、商標ＢＲＩＪの下にデラウェア州ウィルミントン所在のＩＣＩ Ａｍｅｒｉｃａｓ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄによって；商標ＥＭＥＲＹの下にペンシルベニア州アンブラー所在のＨｅｎｋｅｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ／Ｅｍｅｒｙ Ｇｒｏｕｐによって；商標ＥＴＨＯＳＰＥＲＳＥの下にニュージャージー州フェアローン所在のＬｏｎｚａ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄによって；商標ＰＲＯＭＵＬＧＥＮの下にニュージャージー州エジソン所在のＡｍｅｒｃｈｏｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって、それぞれ販売されている種々のポリオキシエチレン脂肪族アルコールを含む。

【００２２】

特に好ましいノニオン界面活性剤は、ＢＲＩＪ ３５ Ｌｉｑｕｉｄである。このポリオキシエチレン（２３）ラウリルエーテルは疎水／疎油バランス（ＨＬＢ）値約１６．９であり、式$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$に対応する構造を持つ。Ｌａｕｒｅｔｈ－２３は、ポリオキシエチレン（２３）ラウリルエーテルに対してＴｈｅ Ｃｏｓｍｅｔｉｃ, Ｔｏｉｌｅｔｒｙ ａｎｄ Ｆｒａｇｒａｎｃｅ Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ, Ｗａｓｈｉｎｇｔｏｎ, Ｄ．Ｃ．, （ＣＴＦＡ）によって指定されたＩｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ Ｃｏｓｍｅｔｉｃ Ｉｎｇｒｅｄｉｅｎｔ（ＩＮＣＩ）名称である。

【００２３】

Ｌａｕｒｅｔｈ－２３も、商標ＡＭＥＲＯＸＯＬ ＬＥ－２３の下に、Ａｍｅｒｃｈｏｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって；商標ＥＭＴＨＯＸ ５８７７の下に、Ｈｅｎｋｅｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって；商標ＭＡＣＯＬ ＬＡ－２３の下に、イリノイ州ガーニー所在のＰＰＧ／Ｍａｚｅｒによって；及び商標ＷＩＴＣＯＮＯＬ ５９６４の下に、ニューヨーク州ニューヨーク所在のＷｉｔｃｏ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって、それぞれ販売されている。

【００２４】

本発明に用いられる他のポリオキシエチレン脂肪族アルコールは、ポリオキシエチレン（４）ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン（２３）ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン（２）セチルエーテル、ポリオキシエチレン（１０）セチルエーテル、ポリオキシエチレン（２０）セチルエーテル、ポリオキシエチレン（２）ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン（１０）ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン（２０）ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン（２１）ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン（１００）ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン（２）オレイルエーテル、ポリオキシエチレン（１０）オレイルエーテル、及びポリオキシエチレン（２０）オレイルエーテルである。

【００２５】

エトキシル化アルコール又はエトキシル化アルキルフェノールである他の適当なノニオン界面活性剤は、商標ＴＥＲＧＩＴＯＬ及びＴＲＩＴＯＮの下に、コネチカット州ダンバリー所在のＵｎｉｏｎ Ｃａｒｂｉｄｅ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって；商標ＮＥＯ

ＤＯＬの下に、テキサス州ヒューストン所在のＳｈｅｌｌ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙによって；商標ＭＡＣＯＬの下に、ＰＰＧ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓによって；商標ＴＲＹＣＯＬの下に、Ｈｅｎｋｅｌ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって；及び商標ＢＲＩＪの下にデラウェア州ウィルミントン所在のＩＣＩ　Ａｍｅｒｉｃａｓ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄによってそれぞれ販売されている。

【００２６】

更に、用いられる幾つかの他のノニオン界面活性剤は、脂肪酸アルカノールアミド又はアミンオキサイドである。脂肪酸アルカノールアミドは、アルカノールアミン、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン又はジイソプロパノールアミンと、脂肪酸又は脂肪酸エステルとを反応させてアミドを形成して得られるノニオン界面活性剤である。このノニオン界面活性剤の疎水性部分は、一般に炭素原子数１０～２１の脂肪酸炭化水素鎖によって与えられる。脂肪酸アルカノールアミド界面活性剤は、脂肪酸ジエタノールアミド、例えばイソステアリン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、カプリン酸ジエタノールアミド、ココナッツ脂肪酸ジエタノールアミド、リノール酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド及びステアリン酸ジエタノールアミド；脂肪酸モノエタノールアミド、例えばココナッツ脂肪酸モノエタノールアミド；並びに脂肪酸モノイソプロパノールアミド、例えばオレイン酸モノイソプロパノールアミド及びラウリン酸モノイソプロパノールアミドを含む。適当なそのようなノニオン界面活性剤の代表は商標ＷＩＴＣＡＭＩＤＥの下に、Ｗｉｔｃｏ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって販売されている製品である。

【００２７】

前記アミンオキサイドは、第４アミンを酸化し、アミンオキサイドを形成することにより得られるノニオン界面活性剤である。アミンオキサイド界面活性剤は、Ｎ－アルキルアミンオキサイド、例えばＮ－ココジメチルアミンオキサイド、Ｎ－ラウリルジメチルアミンオキサイド、Ｎ－ミリスチルジメチルアミンオキサイド、及びＮ－ステアリルジメチルアミンオキサイド；Ｎ－アシルアミンオキサイド、例えばＮ－コカミドプロピルジメチルアミンオキサイド及びＮ－タローアミドプロピルジメチルアミンオキサイド；並びにＮ－アルコキシアルキルアミンオキサイド、例えばビス（２－ヒドロキシエチル）Ｃ１２－１５アルコキシ－プロピルアミンオキサイドを含む。前記アミンオキサイド界面活性剤の疎水性部分は、一般に炭素原子数１０～２１の脂肪族炭化水素鎖によって与えられる。

【００２８】

代表的なアミンオキサイド界面活性剤は、ラウリン酸ジエタノールアミド、Ｎ－ラウリルジメチルアミンオキサイド、ココナッツ酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド及びオレイン酸ジエタノールアミドを含む。適当な商業的な物質は、例えば商標ＡＭＭＯＮＹＸの下に、イリノイ州ノースフィールド所在のＳｔｅｐｈａｎ　Ｃｏｍｐａｎｙによって；商標ＢＡＲＬＯＸの下に、Ｌｏｎｚａ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄによって；及び商標ＭＡＣＫＡＭＩＮＥの下に、イリノイ州ユニバーシティーパーク所在のＭａｃＩｎｔｙｒｅ　Ｇｒｏｕｐ　Ｌｉｍｉｔｅｄによって、それぞれ販売されている製品である。

【００２９】

商標ＳＰＡＮおよびＴＷＥＥＮの下にＩＣＩ　Ａｍｅｒｉｃａｓ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄによって販売されているソルビタン誘導体；及び商標ＰＬＵＲＯＮＩＣの下に、ニュージャージー州パシッパニー所在のＢＡＳＦ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって販売されているプロピレンオキサイド－エチレンオキサイドブロックポリマーも、用いうる。

【００３０】

前記混合物は、ノニオン界面活性剤に加えてカチオン界面活性剤をも含む。しかしながら、本発明の他の態様においては、重合はカチオン界面活性剤のみを用いて行われる。

【００３１】

有用なカチオン界面活性剤は、分子中に正に荷電したアミノ又は第４アンモニウム親水性部分を含む化合物、例えば第４アンモニウム塩を含む。用いうる代表的な第４アンモニ

ウム塩は、塩化ジタロージメチルアンモニウム、メチル硫酸ジタロージメチルアンモニウム、塩化ジヘキサデシルジメチルアンモニウム、塩化ジ（水素化タロー）ジメチルアンモニウム、塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム、塩化ジエイコシルジメチルアンモニウム、塩化ジドコシルジメチルアンモニウム、酢酸ジ（水素化タロー）ジメチルアンモニウム、酢酸ジヘキサデシルジメチルアンモニウム、リン酸ジタロージプロピルアンモニウム、硝酸ジタロージメチルアンモニウム、塩化ジ（ココナッツアルキル）ジメチルアンモニウム、及び塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムである。

【００３２】

適当なカチオン界面活性剤は、ＡＤＯＧＥＮのような商標の下に、オハイオ州ダブリン所在のＳｈｅｒｅｘ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄによって；商標ＥＭＣＯＬの下に、Ｗｉｔｃｏ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって；商標ＴＯＭＡＨの下に、ウィスコンシン州ミルトン所在のＴｏｍａｈ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄによって；及び商標ＡＲＱＵＡＤ及びＥＴＨＯＱＵＡＤの下に、Ａｋｚｏ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄによって、それぞれ販売されている。本発明における１つの特に有用なカチオン界面活性剤は、商標ＡＲＱＵＡＤ Ｔ－２７Ｗの下に、Ａｋｚｏによって販売されている塩化Ｎ－アルキル－トリメチルアンモニウムである。

【００３３】

本発明において用いられる重合混合物は、好ましくは、５０～８０ｗｔ％の水、１０～５０ｗｔ％の環状シロキサン、５～１５ｗｔ％のノニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤並びに０．５～１５ｗｔ％のオルガノシラノレート開始剤を含む。

【００３４】

本発明の方法は最も好ましくは、環状シロキサン、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、水及び開始剤を含む混合物を作りだすことにより実施される。もっとも、上述のようにこの方法は、環状シロキサン、カチオン界面活性剤、水及び開始剤のみによっても実施できる。次いで、この混合物は、本質的に全ての環状シロキサンが反応し、安定な油のないエマルジョンが形成されるまで、攪拌しつつ重合温度に加熱される。環状シロキサン、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、水及び開始剤の混合物は安定ではなく、何らかの攪拌手段がなければ分離するであろう。全ての環状シロキサンを反応の間前記混合物中に完全に分散させる必要はないが、何らかの攪拌手段はその全過程を通じて存在しなければならない。

【００３５】

環状シロキサン、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、水及び開始剤を合体させ、次いで前記環状シロキサンを反応させてエマルジョンを形成することは幾通りかの方法で行いうる。第１は、攪拌しながら全ての成分をいずれかの順序で合体させ、攪拌しながら望みの重合温度に加熱し、これによって環状シロキサンを反応させてエマルジョンを形成する。他の方法では、開始剤を除いて、全ての成分を攪拌しながら合体させ、望みの重合温度に加熱し、開始剤を添加し、その後望みの重合温度に加熱し攪拌し、これによって環状シロキサンを反応させてエマルジョンを形成する。更に他の方法では、環状シロキサンを除いて、攪拌しつつ全ての成分を合体させ、望みの重合温度に加熱し、前記環状シロキサンを加え、その後望みの重合温度に加熱し攪拌し、これによって環状シロキサンを反応させエマルジョンを形成する。

【００３６】

本発明のエマルジョンを製造するのに用いる成分をどんな与えられた温度で合体させるかは本質的ではない。しかしながら、各成分の添加の間及びその後に攪拌をすること、及び全ての成分を合体させたとき重合温度に到達させ又は加熱することは不可欠である。

【００３７】

本発明のエマルジョンを形成する好ましい方法は、環状シロキサン又は環状シロキサンの混合物、好ましくは少なくとも１つのノニオン界面活性剤、少なくとも１つのカチオン界面活性剤、及び水を合体させて混合物を作り；前記環状シロキサンをこの混合物中に充

分に分散するように攪拌し；重合温度に加熱し；そして開始剤を加えることである。次いで、この混合物を、安定な油のないエマルジョンが形成されるまで、攪拌しながら重合温度に保つ。

【００３８】

本発明方法は、少なくともシロキサン反応体、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及び一部の水を合体させ、機械的に乳化することによっても実施できる。追加の水、開始剤及び界面活性剤を、攪拌しつつ予備エマルジョンに加えることができる。次いで、モノマーが消費されてエマルジョンを形成するまで、この混合物を重合反応温度に加熱し任意に攪拌しつつ保持する。

【００３９】

本発明において有用な重合反応温度は、一般には水の凍結温度より高く、沸点よりも低い。大気圧より高い又は低い圧力は、この範囲の外側での操作を可能にする。好ましい温度範囲は５０℃以上、９５℃未満である。

【００４０】

重合反応は、環状シロキサンの転換の望みのレベル及び粒径のところで、当技術分野で公知の方法を用いて停止される。最大量の環状シロキサンが反応したとき、又は系の望みの粒径が達成されたとき、反応を停止するのが好ましい。本発明によれば、反応時間、一般には3時間は、望みの粒径及び転換のレベルを達成するのに充分である。反応を停止する方法は、一般には化学量論的量と等量又はやや多めの量の酸を加えて、開始剤を中和することを包含する。強酸でも弱酸でも使用できる。しかしながら、強酸を使用するときは過剰に中和しないように注意しなければならない。過剰中和は反応を再触媒する（ｒｅ－ｃａｔａｌｙｚｅ）可能性があるからである。得られたエマルジョンがpH約７を有するように充分な量の酸で中和することが好ましい。

【００４１】

【実施例】

（例１）

（ケン化されたアミノシランの調製）

二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレート$H_2N(CH_2)_3Si(CH_3)(ONa)_2$を調製するために、５００mLガラスフラスコに８０ｇ（２モル）の水酸化ナトリウム及び３５０ｇの脱イオン水を加え、水酸化ナトリウムが溶解するまで内容物を混合した。フラスコの内容物を７０℃に加熱し、攪拌しつつこの温度を８０℃未満に維持するようなゆっくりした速度で、１９１ｇのアミノプロピルメチルジエトキシシラン（１モル）を加えた。この反応の間にエタノールが発生し、これを蒸留により除いた。

【００４２】

（例２）

（ケン化されたジメチルジメトキシシランの調製）

二ナトリウムジメチルシラノレート$(CH_3)_2Si(ONa)_2$を調製するために、５００mLガラスフラスコに８０ｇ（２モル）の水酸化ナトリウム及び２５０ｇの脱イオン水を加え、水酸化ナトリウムが溶解するまで内容物を混合した。フラスコの内容物を７０℃に加熱し、攪拌しつつこの温度を８０℃未満に維持するような速度で、１２０ｇのジメチルジメトキシシラン（１モル）を加えた。この反応の間にメタノールが発生し、これを蒸留により除いた。

【００４３】

（例３）（比較例）

（対照のエマルジョンの調製）

本発明方法によって製造されるエマルジョンと比較する目的で対照のエマルジョンを調製した。この対照のエマルジョンを調製するために、三つ口１リットルフラスコ中に３３７．５ｇの脱イオン水、５６．２５ｇのＡｒｑｕａｄ　Ｔ－２７Ｗカチオン界面活性剤、３７．５ｇのＢｒｉｊ　３５　Ｌｉｑｕｉｄノニオン界面活性剤及び１９５ｇのオクタメチルシクロテトラシロキサンを加えた。このフラスコを９０℃に加熱した。このフラスコ

に、１１．２５ｇのアミノプロピルメチルジエトキシシラン（アミノ２モル％）、２２．５ｇのオクタメチルシクロテトラシロキサン及び５．２５ｇの、シラノレートの代わりの、触媒としての１４．３％水酸化ナトリウム溶液の予備混合物を加えた。このフラスコ中の混合物を５～６時間攪拌し、この混合物を中和するために、１．１２５ｇの酢酸及び８５ｇの追加の脱イオン水を加えた。この混合物を室温に冷却し、５ppm の防腐剤を加えた。この生成物は、ＮＩＣＯＭＰ（商標）Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｓｉｚｅ Ａｎａｌｙｚｅｒで測定して平均粒径６６nmのシロキサン滴を有する透明なエマルジョンであった。この方法で製造したシロキサンポリマーの２５℃での粘度を測定したところ、１９００センチポアズ（ｍＰａｓ）であった。この測定に当たっては、エマルジョン水相からシロキサンを溶媒抽出し、次いでＢｒｏｏｋｆｉｅｌｄ Ｖｉｓｃｏｍｅｔｅｒで測定する前に前記溶媒を除いた。

【００４４】

ＡＲＱＵＡＤ Ｔ－２７Ｗは、塩化Ｎ－アルキル－トリメチルアンモニウムであり、Ａｋｚｏ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄによって販売されている製品である。ＢＲＩＪ ３５ Ｌｉｑｕｉｄは、ＨＬＢ値１６．９を持ち、$C_{12}H_{25}$（OCH_2CH_2）$_{23}$ＯＨに対応する構造を有するポリオキシエチレン（２３）ラウリルエーテルの商標である。Ｌａｕｒｅｔｈ－２３は、ＣＦＴＡの採用した名称であり、この製品は７２％の活性成分を含む水溶液として、ＩＣＩ Ａｍｅｒｉｃａｓ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄによって販売されている。

【００４５】

（例４）

（ケン化されたアミノシランを用いるエマルジョンの調製）

アミノプロピルメチルジエトキシシランを用いる代わりに、例１で調製した二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレート$H_2N(CH_2)_3Si(CH_3)(ONa)_2$を利用する他は例３を繰り返した。この例においては、二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレートは、オクタメチルシクロテトラシロキサンの添加前に加えた。用いた二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレートの量はアミノ官能基２モル％に相当し、これは例３で用いたのと同じ量である。フラスコ中の混合物を９０℃で５時間攪拌した後、酢酸溶液を加えてこの混合物を中和した。この混合物を室温に冷却し、５ppm の防腐剤を加えた。この生成物はやや濁ったエマルジョンで、シロキサン滴の平均粒径は、ＮＩＣＯＭＰ（商標）Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｓｉｚｅ Ａｎａｌｙｚｅｒで測定して７８．６nmであった。製造されたシロキサンポリマーの粘度は粘度計の限界から、測定できなかったが、粘度は２５℃で１００万センチポアズ（ｍＰａｓ）より大きいものと評価された。

【００４６】

（例５）

（ケン化されたアミノシランを用いるエマルジョンの調製）

水酸化ナトリウム触媒溶液及びアミノプロピルメチルジエトキシシランを用いる代わりに、例１で調製した二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレート$H_2N(CH_2)_3Si(CH_3)(ONa)_2$を利用する他は例３を繰り返した。用いた二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレートの量は、例３で用いたのと同じ量であるアミノ官能基２モル％に相当した。この例において、二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレートは、オクタメチルシクロテトラシロキサンの添加の前に添加した。このフラスコ中の混合物を８５℃に加熱し、２．５時間攪拌し、酢酸溶液で中和した。この混合物を室温に冷却し、５ppm の防腐剤を加えた。生成物は透明なエマルジョンで、非常に軽い濁りが存在し、シロキサン滴の平均粒径は、ＮＩＣＯＭＰ（商標）Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｓｉｚｅ Ａｎａｌｙｚｅｒで測定して６６nmであった。製造されたシロキサンポリマーの粘度を測定すると、２５℃で１３３，０００センチポアズ（ｍＰａｓ）であった。

【００４７】

（例６）

（ケン化されたアミノシランを用いるエマルジョンの調製）

２モル％の二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレートを用いる代わりに、その量を半分の１モル％に減らした以外は例５を繰り返した。この混合物を９０℃に加熱し、３時間攪拌し、酢酸溶液で中和した。生成物は透明なエマルジョンで、シロキサン滴の平均粒径は、ＮＩＣＯＭＰ（商標）Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｓｉｚｅ　Ａｎａｌｙｚｅｒで測定して５２．９nmであった。製造されたシロキサンポリマーの粘度を測定すると、２５℃で８１，０００センチポアズ（ｍＰａｓ）であった。

【００４８】

（例７）

（ケン化されたアミノシランを用いるエマルジョンの調製）

２モル％の二ナトリウムメチルアミノプロピルシラノレートを用いる代わりに、その量を倍の４モル％に増やした以外は例５を繰り返した。この混合物を８５℃に加熱し、２時間攪拌し、酢酸溶液で中和した。生成物はやや濁ったエマルジョンで、シロキサン滴の平均粒径は、ＮＩＣＯＭＰ（商標）Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｓｉｚｅ　Ａｎａｌｙｚｅｒで測定して１０２．５nmであった。製造されたシロキサンポリマーの粘度は粘度計の限界から、測定できなかったが、粘度は２５℃で１００万センチポアズ（ｍＰａｓ）より大きいものと評価された。

【００４９】

（例８）

（ケン化されたジメチルシランを用いるエマルジョンの調製）

水酸化ナトリウム触媒溶液及びアミノプロピルメチルジエトキシシランを用いる代わりに、例２で調製した二ナトリウムジメチルシラノレートを利用する他は例３を繰り返した。用いた二ナトリウムジメチルシラノレートの量は、活性体の量を基準として２モル％であり、これは例３で用いたアミノシランと同じ活性体の量の％であった。この例において、前記二ナトリウムジメチルシラノレートは、オクタメチルシクロテトラシロキサンの添加の前に添加した。このフラスコ中の混合物を９０℃に加熱し、２．５時間攪拌し、酢酸溶液で中和した。この混合物を室温に冷却し、５ppm の防腐剤を加えた。生成物は透明なエマルジョンで、非常に軽い濁りが存在し、シロキサン滴の平均粒径は、ＮＩＣＯＭＰ（商標）Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｓｉｚｅ　Ａｎａｌｙｚｅｒで測定して４７．６nmであった。製造されたシロキサンポリマーの粘度を測定すると、２５℃で１６７０センチポアズ（ｍＰａｓ）であった。

【００５０】

（例９）

（ケン化されたジメチルシランを用いるエマルジョンの調製）

オクタメチルシクロテトラシロキサンをデカメチルシクロペンタシロキサンに代えた他は例８を繰り返した。フラスコ中の混合物を９５℃に加熱し、２．５時間攪拌し、酢酸溶液で中和した。この混合物を室温に冷却し、５ppm の防腐剤を加えた。生成物は透明なエマルジョンで、非常に軽い濁りが存在し、シロキサン滴の平均粒径は、ＮＩＣＯＭＰ（商標）Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｓｉｚｅ　Ａｎａｌｙｚｅｒで測定して７９．９nmであった。製造されたシロキサンポリマーの粘度を測定すると、２５℃で１７００センチポアズ（ｍＰａｓ）であった。

【００５１】

毎日髪を洗うという消費者の趨勢の到来と共に、乾燥したときつやつやして柔らかいだけでなく、湿った状態で髪を櫛でとくのを容易にし、もつれのないようにするように設計したシャンプーのようなコンディショニング製品が現れた。そのようなコンディショニングはカチオンポリマーによって提供される。これは、リンスすると髪に薄いフィルムを生成する。このフィルムは、髪が湿っているときは潤滑油として機能し、髪が乾燥しているときは静電気及び「フライアウェイ（髪がひらひらすること）」を妨げる。

【００５２】

コンディショニングは、リンス、整髪用ムース、エーロゾル及びポンプスプレーのような目的にのみ設計されたヘアーコンディショニング製品によっても提供される。これらの

コンディショナーはシャンプーを使った後に適用される。これらのコンディショニング製品はそれらを適用して少し経った後髪からすすぎ落とされる。そのようなコンディショナーは、髪がその端が過剰に割れたり、他の機械的損傷を受けたり、荒れたりするのを防ぎ、湿気、温度、日光への暴露、頻繁な洗髪、髪梳き及びブラシがけ並びに漂白、染色及びウェーブがけのような化粧の処理によって髪が受ける悪影響を中和することを追求する。

【００５３】

本発明方法によって製造されるエマルジョンを、コンディショニング製品に配合し、身体手入れの分野でそれらが有用であることを例証する。本発明のコンディショニング製品を標準的な工業的方法で試験した。これらの試験において、ダークブラウンの「未使用の」ヨーロッパ人の髪を用いて製品のコンディショニング有効性を試験した。長さ２０．３cm（８インチ）の髪の原束（ｍａｓｔｅｒ　ｈａｎｋ）を分けて一連の個々の髪束（ｈａｉｒ　ｔｒｅｓｓｅｓ）とした。各束は約２．５ｇであった。この髪束の頂部の２．５cmの部分を刈り込み、ＤＵＣＯ　ＣＥＭＥＮＴ（商標）を用いて、２”×２”（５．１cm×５．１cm）のプラスチック小板（ｔａｂ）に接着した。このセメントを乾燥させ、この髪束を髪梳き、プラスチック小板の底の下に１５．２cmの髪が伸びるように刈り込んだ。各「未使用の」髪束を４０℃の水道水で３０秒リンスした。この髪束をシャンプーし、ＰＲＥＬＬ（商標）シャンプーの５０％溶液２mLを用いて６０秒間前記髪束を下方向になでて泡を塗った。この髪束を６０秒間水道水でリンスした。この髪束を人指し指と中指の間を通して、過剰の水をこの髪束から除いた。

【００５４】

「未使用の」髪束を処理するための商業的シャンプーを用いる代わりに、４５０ｇの蒸留水と４５０ｇのラウリル硫酸アンモニウムを合体させることにより洗浄溶液を作ることができる。前記ラウリル硫酸アンモニウムは、活性成分３０％を含む液体の形をした、商標ＳＴＡＮＤＡＰＯＬ　Ａの下に、ペンシルベニア州アンブラー所在のＨｅｎｋｅｌ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって販売されているアニオン界面活性剤である。

【００５５】

この髪束の処理に続いて、この髪束を手で梳き、ＩＮＳＴＲＯＮ（商標）“ＷＥＴ”及びＩＮＳＴＲＯＮ（商標）“ＤＲＹ”ＣＯＭＢＩＮＧ法を用いて評価した。ＩＮＳＴＲＯＮ（商標）ＣＯＭＢＩＮＧは、湿った髪梳きの容易さ及び乾燥した髪梳きの容易さによって、髪のコンディショニングを決定するためにこの業界で認められた試験方法である。この試験は、髪を梳くのに必要な力を測定するように装備したＩＮＳＴＲＯＮ（商標）ひずみ計を用いる。コンディショニング性能は、ＩＮＳＴＲＯＮ（商標）ひずみ計で測定した、髪を梳くのに必要な力を、シャンプー又はヘアーコンディショナーのような特定の髪処理配合物が減らす能力に基づいている。この力は、平均梳り荷重（Ａｖｅｒａｇｅ　Ｃｏｍｂｉｎｉｎｇ　Ｌｏａｄ）（ＡＣＬ）に基づいている。（ＡＣＬ）値が低いほど、評価される配合物によって与えられるコンディショニング効果はよい。典型的には、（ＡＣＬ）ベースラインは、当初は「未処理の」髪束を用いて設定される。平均梳り荷重（ＡＣＬ）は、力曲線の下の面積をＩＮＳＴＲＯＮ（商標）髪梳きが通過した長さ又は距離で割ったものとして定義される。この数字は重量ｇ又は重量kgで報告される。処理の有効性は、処理後の（ＡＣＬ）における％変化であり、この値は、％変化ＡＣＬ＝（処理された髪のＡＣＬ－未処理の髪のＡＣＬ）×１００％／未処理のＡＣＬ、で計算される。有効な処理は負の番号で表される。正の番号は、処理された髪は、未処理の髪よりも梳くのが難しいことを表している。

【００５６】

コンディショニングシャンプーに関する試験では、この髪束は４０℃の水道水で３０秒リンスされる。この試験シャンプーは、その０．５mLを泡立てて髪束に塗り、この髪束を下方向に３０秒間なでる。この髪束を４０℃の水道水で３０秒間リンスし、０．５mLの試験シャンプーをこの髪に再度塗り、この髪を下側になでることによって３０秒間泡をぬる。この髪束を４０℃の水道水で３０秒間リンスし、この髪束を人指し指と中指の間に通すことにより過剰の水を除く。

【００５７】
ヘアーコンディショナーに関する試験では、この髪束を４０℃の水道水で３０秒間リンスする。この試験コンディショナーは、その１mLをこの髪に塗り、この髪を３０秒間なでる。この髪を４０℃の水道水で３０秒間リンスし、過剰の水は人指し指と中指の間に通すことにより除く。
【００５８】
ＩＮＳＴＲＯＮ（商標）ＷＥＴ　ＣＯＭＢＩＮＧ法によれば、各髪束は、蒸留水中に１５～３０秒間浸漬する。過剰の水は人指し指と中指の間に通すことにより除く。この髪を、手で3回梳くことによりもつれを解く。この髪を蒸留水に3回浸漬し、過剰の水を人指し指と中指の間に2回通して除くことにより、再度もつれさせる。この髪をハンガーに掛け、ＩＮＳＴＲＯＮ（商標）で髪梳きする。
【００５９】
ＩＮＳＴＲＯＮ（商標）ＤＲＹ　ＣＯＭＢＩＮＧ法に従って、各髪束は一定の環境中で一夜貯蔵され髪の水含量を標準化する。この髪束を手で3回梳くことによりもつれを解く。この髪束を時計方向に3回渦巻かせ、更に反時計方向に3回渦巻かせることによりもつれさせる。この髪をハンガーに掛け、ＩＮＳＴＲＯＮ（商標）で髪梳きする。
【００６０】
本発明のコンディショニング製品を用い、比較コンディショニング製品を用いて行ったＩＮＳＴＲＯＮ（商標）ＷＥＴ　＆　ＤＲＹ　ＣＯＭＢＩＮＧ試験の結果を以下の表に示す。
【００６１】
〔表１〕
INSTRON（商標）WET COMBING

塗ったコンディショナー	変化％（ＡＣＬ）
ブランクコンディショナー	－１１
シリコーン１	－６２
シリコーン２	－７４
シリコーン３	－８０
シリコーン４	－７３
シリコーン５	－７９
商業的シリコーン	－６７

【００６２】
〔表２〕
INSTRON（商標）DRY COMBING

塗ったコンディショナー	変化％（ＡＣＬ）
ブランクコンディショナー	－３４
シリコーン１	－４８
シリコーン２	－５６
シリコーン３	－６５
シリコーン４	－６７
シリコーン５	－７０
商業的シリコーン	－７１

【００６３】
上の表から、本発明のエマルジョンであるシリコーン１～５を含むコンディショナーは、ブランクコンディショナー（これはシリコーンを含有していない）の比較例に較べて、ＩＮＳＴＲＯＮ（商標）Ｗｅｔ及びＤｒｙ　Ｃｏｍｂｉｎｇ試験について、大いによい評価を達成した。上の表から、本発明のエマルジョンであるシリコーン１～５を含むコンディショナーは、商業的なシリコーンを含む比較のコンディショナーに較べて、ＩＮＳＴＲＯＮ（商標）Ｗｅｔ　Ｃｏｍｂｉｎｇ試験について、大いによい評価を達成した。
【００６４】

前記コンディショニング製品を、１０人のボランティアーのパネルの助けにより、主観的評価について更に試験した。このボランティアーは、それぞれ、乾いた髪束の感触により、次いでこの髪束に櫛を通すことによって、この髪束を試験するように要請された。ボランティアーは試験した各髪に１～５の数字を与えた。５は最良の感触であったか又は梳くのが最も容易であった髪束であることを示し、１は最悪の感触であったか又は梳くのが最も困難であった髪束であることを示す。表３及び４はこれらの主観的評価の結果を示す。

【００６５】

〔表３〕

主観的評価

塗ったコンディショナー	乾燥梳き
シリコーン１	２．５
シリコーン２	１．７
シリコーン３	２．５
シリコーン４	１．４
シリコーン５	１．５
商業的シリコーン	１．１

【００６６】

〔表４〕

主観的評価

塗ったコンディショナー	乾燥感触
シリコーン１	２．２
シリコーン２	２．７
シリコーン３	２．２
シリコーン４	１．７
シリコーン５	１．９
商業的シリコーン	１．３

【００６７】

上記表から、本発明のエマルジョンであるシリコーン１～５を含むコンディショナーは、商業的シリコーンを含むコンディショナーに較べて、両方の主観試験の下に大いに良好な評価を達成した。

【００６８】

上記表において比較のために用いられたコンディショナーを配合するのに用いられた商業的シリコーンは、カチオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤によって、水性エマルジョン中で安定化された、反応性シラノール官能基（≡ＳｉＯＨ）を含むアミン置換シロキサンポリマーであった。このシロキサンポリマーは、式 $HO〔(CH_3)_2SiO〕_x〔(OH)QSiO〕_yH$ （ここに、Ｑは$-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$であり、ｘ及びｙはこのポリマーの分子量に依存する数字である）で示される。このポリマーは、約０．６％のアミン官能基を持ち、２５℃で測定した初期粘度約２０００センチストークス（mm^2／ｓ）を有する。

【００６９】

前記商業的シリコーンポリマーは、Ｔｈｅ Ｃｏｓｍｅｔｉｃ, Ｆｒａｇｒａｎｃｅ ＆ Ｔｏｉｌｅｔｒｙ, Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ （ＣＴＦＡ）によって、ＩＮＣＩ名称であるＡＭＯＤＩＭＥＴＨＩＣＯＮＥが与えられている。これは、多数の米国特許、例えば5，３２６，４８３号に記載されている。このポリマーのエマルジョン形態のものは商業的にＤｏｗ Ｃｏｒｎｉｎｇ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ, Ｍｉｄｌａｎｄ, Ｍｉｃｈｉｇａｎから入手できる。

【００７０】

上記諸表中のシリコーン１は、例４に示されている、本発明によって製造されたマイクロエマルジョンであった。このマイクロエマルジョンは３０ｗｔ％のシリコーンポリマー

を含み、このポリマーは分子中に２モル％のアミン官能基を有し、平均粒径が７８．６nmであり、粘度が２５℃で１００万センチポアズ（ｍＰａｓ）より大きかった。

【００７１】

上記諸表中のシリコーン２は、例５に示されている、本発明方法によって製造されたマイクロエマルジョンであった。このマイクロエマルジョンは３０ｗｔ％のシリコーンポリマーを含み、このポリマーは分子中に２モル％のアミン官能基を有し、平均粒径が６６nmであり、粘度が２５℃で１３３，０００センチポアズ（ｍＰａｓ）であった。

【００７２】

上記諸表中のシリコーン３は、本発明方法によって製造されたマイクロエマルジョンであった。このマイクロエマルジョンは３０ｗｔ％のシリコーンポリマーを含み、このポリマーは分子中に１モル％のアミン官能基を有し、平均粒径が４４nmであり、粘度が２５℃で２１，１００センチストークス（mm^2 ／ｓ）であった。

【００７３】

上記諸表中のシリコーン４は、例６に示されている、本発明方法によって製造されたマイクロエマルジョンであった。このマイクロエマルジョンは３０ｗｔ％のシリコーンポリマーを含み、このポリマーは分子中に１モル％のアミン官能基を有し、平均粒径が５２．９nmであり、粘度が２５℃で８１，０００センチポアズ（ｍＰａｓ）であった。

【００７４】

上記諸表中のシリコーン５は、例７に示されている、本発明によって製造されたマイクロエマルジョンであった。このマイクロエマルジョンは３０ｗｔ％のシリコーンポリマーを含み、このポリマーは分子中に４モル％のアミン官能基を有し、平均粒径が１０２．５nmであり、粘度が２５℃で１００万センチポアズ（ｍＰａｓ）より大きかった。

【００７５】

これらの本発明のマイクロエマルジョンを、以下の表にそれぞれＮｏ．１～５で示す。

【００７６】

〔表５〕

No.	ｗｔ％	モル％アミン	ポリマー粘度	粒径（nm）
1	３０	2	＞ 100万センチポアズ	78.6
2	３０	2	133,000センチポアズ	66
3	３０	1	21,100センチストークス	44
4	３０	1	81,000センチポアズ	52.9
5	３０	4	＞ 100万センチポアズ	102.5
6	３０	2	1,900センチポアズ	66

【００７７】

表５中のシリコーン６は、例３で製造されたマイクロエマルジョンであり、この方法は本発明方法ではなく、オルガノシラノレートを使用していない。それ以外の工程条件は同じであるが、得られたポリマーの粘度は本発明方法によって得られたポリマーの粘度よりもはるかに低かった。これは、本発明のエマルジョン重合方法は、意外にも、この技術分野で公知の同様な方法に較べて、エマルジョンポリマー形成速度を高め、本発明方法はより高い粘度のマイクロエマルジョンを、より低い期間に提供することができることを示している。

【００７８】

種々のシリコーンエマルジョンを評価するために表１～４において用いたコンディショナーは、９２ｗｔ％の水、１．５ｗｔ％のノニオン界面活性剤、１ｗｔ％の増粘剤、３ｗｔ％のコンシステンシー調整剤、及びこの配合物に腰（ｂｏｄｙ）ときめ（ｔｅｘｔｕｒｅ）を与えるための補助乳化剤（ｃｏ－ｅｍｕｌｓｉｆｉｅｒ）、０．５ｗｔ％の防腐剤並びにpHを調整するのに充分な量の酸を含んでいた。前記ブランクコンディショナーは、シリコーンを含んでいなかった。シリコーンを含むコンディショナーについては、２ｗｔ％の水をシリコーンエマルジョンで置き換えた。

【００７９】
これらのコンディショナーを作る過程は前記増粘剤を３分の２の水中に予備分散し、この予備分散体を７５℃に加熱することを含んでいた。残りの３分の１の水は７５℃に加熱し前記ノニオン界面活性剤及び補助乳化剤を融解するのに用いた。この２つの部分の水を合体させ、５分間高剪断に付し、更に５分間混合した。この混合物を４０℃に冷却し、前記シリコーンエマルジョンを加え、更に混合を１０分間続けた。この混合物を室温に冷却し、防腐剤を加え、このコンディショナーのpHを酸で調整した。
【００８０】
これらのコンディショナーを調製するために用いたノニオン界面活性剤は、エトキシル化脂肪族アルコールで、商標ＥＵＭＵＬＧＩＮ　Ｂ２の下に、スペイン、バルセロナ所在のＰｕｌｃｒａ，　Ｓ．Ａ．によって販売されているものである。ＣＥＴＥＡＲＥＴＨ－２０は、このポリオキシエチレン（２０）セチルエーテルに対するＣＴＦＡ　ＩＮＣＩ名称である。この化合物は、式Ｒ（ＯＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ ）$_n$ ＯＨ（ここに、ｎは約２０であり、Ｒはセチルアルコール及びステアリルアルコールから誘導されたアルキル基の混合物である）で示される。
【００８１】
このコンディショナーを調製するのに用いられた増粘剤は、ヒドロキシエチルセルロースであり、商標ＮＡＴＲＯＳＯＬ　２５０　ＨＨＲの下に、デラウェア州ウィルミントン所在のＡｑｕａｌｏｎによって販売されているものである。前記コンシステンシー調整剤及び補助乳化剤はセチルアルコールであった。前記防腐剤はジアゾリジニルウレア及びパラベン（ｐａｒａｂｅｎｓ）の混合物であり、これは商標ＧＥＲＭＡＢＥＮ　ＩＩ－Ｅの下に、ニュージャージ州チャサム所在のＳｕｔｔｏｎ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓによって販売されているものである。pHを調整するために、クエン酸を用いた。
【００８２】
上に述べたコンディショナーの詳細は、本発明を限定しようとするものではなく、単に、髪手入れ領域に関して、その有用性を説明するために述べたに過ぎない。本発明は髪にコンディショニングの利益を与えようとするどんな配合物にも応用でき、１つのコンディショニング剤の例を挙げれば、７５～９５ｗｔ％の水、１～４０ｗｔ％の１又はそれ以上の界面活性剤及び補助乳化剤、１～３ｗｔ％の増粘剤、０．１～１ｗｔ％の防腐剤及び０．５～１５ｗｔ％のシリコーンエマルジョンを含みうる。
【００８３】
従って、本発明のヘアーコンディショニング組成物は、上に列挙した以外の他の種類の補助剤を含みうる。例えば、この組成物は消費者に快感を与える製品を提供するために必要な補助剤、例えば芳香剤、着色剤、電解質、起泡増進剤及びビルダー、泡安定剤、抗微生物剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、真珠光沢剤、例えばエチレングリコールモノステアレート及びエチレングリコールジステアレート、並びに医薬を含み得る。
【００８４】
この組成物を手で髪に塗るのを便ならしめるために用いられる増粘剤は、比較的豪華な効果を与えるために充分な量で用いられる。用いられる他の種類の代表的増粘剤は、アルギン酸ナトリウム；アラビアゴム；グアルゴム；ヒドロキシプロピルグアルゴム；セルロース誘導体、例えばメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース及びヒドロキシプロピルセルロース；澱粉及び澱粉誘導体、例えばヒドロキシエチルアミロース及び澱粉アミロース；イナゴマメゴム；電解質、例えば塩化ナトリウム及び塩化アンモニウム；サッカライド、例えばフラクトース及びグルコース；並びにサッカライドの誘導体、例えばＰＥＧ－１２０メチルグルコースジオレエートである。
【００８５】
この組成物を調製するために、化粧品として許容できる芳香剤（ｐｅｒｆｕｍｅｓ　ａｎｄ　ｆｒａｇｒａｎｃｅｓ）のみを用いるべきである。この組成物に色合いを与えるために望ましい場合は、着色剤を加えるべきである。pHを５～９の範囲に調節するために酸を用いうる。どんな水溶性カルボン酸又は鉱酸も用いうる。他の適当な酸性化合物は、鉱

酸、例えば塩酸、硫酸及びリン酸；モノカルボン酸、例えば酢酸、乳酸及びプロピオン酸；並びにポリカルボン酸、例えばコハク酸及びアジピン酸を含む。

【００８６】

一層のヘアーグルーミング（ｈａｉｒ　ｇｒｏｏｍｉｎｇ）の利益を与えるために、この組成物に追加の有機カチオンコンディショニング剤を加えてもよい。そのような有機カチオン性コンディショニング剤はセルロースエーテルの第４窒素誘導体；塩化ジメチルジアリルアンモニウムのホモポリマー；アクリルアミド及び塩化ジメチルジアリルアンモニウムのコポリマー；エステル又はアミド結合によりポリマーに結合したカチオン性窒素官能基を含むアクリル酸又はメタクリル酸から誘導されるホモポリマー又はコポリマー；Ｎ，Ｎ’－ビス－（２，３－エポキシプロピル）－ピペラジン又はピペラジン－ビス－アクリルアミドとピペラジンとのポリ縮合生成物；並びにビニルピロリドンと第４窒素官能基を有するアクリル酸エステルとのコポリマーを含みうる。特別な物質は、ＩＮＣＩ名称で、Ｐｏｌｙｑｕａｔｅｒｎｉｕｍ－７、Ｐｏｌｙｑｕａｔｅｒｎｉｕｍ－８、Ｐｏｌｙｑｕａｔｅｒｎｉｕｍ－１０、Ｐｏｌｙｑｕａｔｅｒｎｉｕｍ－１１及びＰｏｌｙｑｕａｔｅｒｎｉｕｍ－２３として公知の種々のポリクウォット（ｐｏｌｙｑｕａｔｓ）を含む。

【００８７】

塩化セチルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム及び塩化ステアリルトリメチルアンモニウムも、有機カチオン性コンディショニング剤としてこの組成物中に用いうる。

【００８８】

他の種類の防腐剤も必要になるかも知れず、用いうるそのような化合物の代表は、ホルムアルデヒド、ＤＭＤＭヒダントイン、５－ブロモ－５－ニトロ１，３－ジオキサン、メチルパラベン、プロピルパラベン、ソルビン酸、イミダゾリジニル尿素及び５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン（これは商標ＫＡＴＨＯＮ　ＬＸの下に、ペンシルベニア州フィラデルフィア所在のＲｏｈｍ　ａｎｄ　Ｈａａｓ　Ｃｏｍｐａｎｙによって販売されている製品である）を含む。

【００８９】

本発明の概念は、コンディショナーとして分類されようが、シャンプーとして分類されようが、あるいは洗浄とコンディショニングの両方を行う所謂「ツーインワン（ｔｗｏ－ｉｎ－ｏｎｅ）　シャンプー／コンディショナー」として分類されようが、髪にコンディショニングの利益を与えることを意図したいずれのヘアーケアー（ｈａｉｒ　ｃａｒｅ）製品にも適用される。

【００９０】

ノニオン界面活性剤を除いた他は、本発明の他の態様を詳細に説明するために、以下に実施例を述べる。この代替方法において、シリコーンエマルジョンは水、環状シロキサン及びカチオン界面活性剤を含む混合物を形成することにより作られる。この混合物にオルガノシラノレート重合開始剤を加え、この混合物を加熱し、攪拌する。次いで、環状シロキサンを、エマルジョンが形成されるまで重合させる。この代替の態様においては、重合の間にノニオン界面活性剤は必要でない。もっとも、ノニオン界面活性剤は、形成されるエマルジョンを安定化するために、重合の後に加えることができる。

【００９１】

（例１０）

（ナトリウムでケン化したアミノエチル－アミノプロピルメチルジメトキシシランの調製）

二ナトリウムアミノエチルアミノプロピルメチルシラノレートNH_2（CH_2）$_2$ＮＨ（CH_2）$_3$ ＳｉＣH_3（ＯＮａ）$_2$を調製するために１０００mLガラスフラスコに８０ｇ（２モル）の水酸化ナトリウム及び３５０ｇの脱イオン水を加え、この水酸化ナトリウムが溶解するまで混合した。このフラスコの内容物を７０℃に加熱し、攪拌しつつ、２０６ｇのアミノエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン（１モル）を、温度を８０℃未満に保ちつつ加えた。反応の間に発生したメタノールを蒸留により除いた。非揮発分含

量％を測定したところ、５１．６％であった。

【００９２】

（例１１）

（カリウムでケン化したアミノエチル－アミノプロピルメチルジメトキシシランの調製）

二カリウムアミノエチルアミノプロピルメチルシラノレートNH_2（CH_2）$_2$ＮＨ（CH_2）$_3$ＳｉＣＨ$_3$（ＯＫ）$_2$を調製するために１０００mLガラスフラスコに１１２．２ｇ（２モル：式量５６．１ｇ）の水酸化カリウム及び３５０ｇの脱イオン水を加え、この水酸化カリウムが溶解するまで混合した。このフラスコの内容物を７０℃に加熱し、攪拌しつつ、２０６ｇのアミノエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン（１モル）を、温度を８０℃未満に保ちつつ加えた。反応の間に発生したメタノールを蒸留により除いた。非揮発分含量％を測定したところ、５１．６６％であった。

【００９３】

（例１２）

（ナトリウムでケン化したアミノエチル－アミノプロピルメチルジメトキシシランを用いるエマルジョンの調製）

エマルジョンを調製するために、４０２ｇの脱イオン水、６６ｇのＡＲＱＵＡＤ　Ｔ－２７Ｗ（塩化Ｎ－アルキルトリメチルアンモニウムカチオン界面活性剤で、Ａｋｚｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから販売されているもの）、及びドデカメチルシクロヘキサシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン及びオクタメチルシクロテトラシロキサンの混合物２６２．５ｇを、フラスコに装填した。このフラスコの内容物を２０分間混合した後、この材料を、２つの流路を用い、７５００ｐｓｉ（５１，７１１ｋＰａ）でホモジナイザー剪断装置を通して加工した。この剪断された材料７３０．５ｇを三つ口１リットルフラスコに加え、攪拌しつつ８４℃に加熱し、９．４６ｇの例１０で調製した二ナトリウムアミノエチル－アミノプロピルメチルシラノレートを加えた。このフラスコの内容物を８４℃で８．７５時間混合した後、４０℃に冷却し、この温度で内容物を酢酸を用いて中和しｐＨ７．０～７．５に中和した。次いで、１２．７５ｇのノニオンアルキルフェノキシポリオキシエチレンエタノール界面活性剤ＭＡＫＯＮ　１０（Ｓｔｅｐｈａｎ　Ｃｏｍｐａｎｙによって販売されている）を加えて、このエマルジョンを安定化した。この生成物は、ＮＩＣＯＭＰ（商標）Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｓｉｚｅ　Ａｎａｌｙｚｅｒで測定して、シロキサン滴の平均粒径１７０．９nmを有する白いエマルジョンであった。このシロキサンポリマーの粘度を、このエマルジョンの水相からシロキサンを溶媒抽出し、次いで溶媒を除き、その後Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ　Ｖｉｓｃｏｍｅｔｅｒで測定したところ、２５℃で１０，９００センチストークス（mm^2／ｓ）であった。

【００９４】

（例１３）

（カリウムでケン化したアミノエチル－アミノプロピルメチルジメトキシシランを用いるエマルジョンの調製）

エマルジョンを調製するために、４０２ｇの脱イオン水、６６ｇのＡＲＱＵＡＤ　Ｔ－２７Ｗ（塩化Ｎ－アルキルトリメチルアンモニウムカチオン界面活性剤で、Ａｋｚｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄから販売されているもの）、及びドデカメチルシクロヘキサシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン及びオクタメチルシクロテトラシロキサンの混合物２６２．５ｇを、フラスコに装填した。このフラスコの内容物を２０分間混合した後、この材料を、２つの流路を用い、７５００ｐｓｉ（５１，７１１ｋＰａ）でホモジナイザー剪断装置を通して加工した。この剪断された材料７３０．５ｇを三つ口１リットルフラスコに加え、攪拌しつつ８４℃に加熱し、１０．８２ｇの例１１で調製した二カリウムアミノエチル－アミノプロピルメチルシラノレートをこのフラスコに加えた。このフラスコの内容物を８４℃で８．７５時間混合した後、４０℃に冷却し、この温度で内容物を酢酸を用いて中和しｐＨ７．０～７．５に中和した。次いで、１２．７５ｇのノニオンアルキルフェノキシポリオキシエチレンエタノール界面活性剤ＭＡＫＯ

Ｎ　１０（イリノイ州ノースフィールド所在のＳｔｅｐｈａｎ　Ｃｏｍｐａｎｙによって販売されている）を加えて、このエマルジョンを安定化した。この生成物は、ＮＩＣＯＭＰ（商標）Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｓｉｚｅ　Ａｎａｌｙｚｅｒで測定して、シロキサン滴の平均粒径１７７．１nmを有する白いエマルジョンであった。このシロキサンポリマーの粘度を、このエマルジョンの水相からシロキサンを溶媒抽出し、次いで溶媒を除き、その後Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ　Ｖｉｓｃｏｍｅｔｅｒで測定したところ、２５℃で１２，７００センチストークス（mm^2／ｓ）であった。

【００９５】

驚くべきことに、そして全く意外にも、本発明方法によって調製されたシリコーンエマルジョンは、エラストマー生成物を与えることが見いだされた。従って、このシリコーンエマルジョンは、周囲条件下に水を除くと、エラストマー生成物を作る。このシリコーンエマルジョンを広げて皮膜を形成すると、水が蒸発して硬化したシリコーンエラストマーを残す。シリコーンエマルジョンを加熱すると、エラストマー製品を製造でき、蒸発以外の水の除去方法も用いうる。しかしながら、好ましくは、フィルムは、前記シリコーンエマルジョンを塗布し、室温で水を蒸発させることにより、前記シリコーンエマルジョンからキャストされ調製される。そのようなフィルムは、はっ水生を与えるための基体への被覆材として有用である。本発明のこの更なる態様を説明するために例１４及び１５を以下に述べる。

【００９６】

（例１４）

例４で調製したエマルジョン２５ｇを、１００×１５mm標準ポリスチレンペトリ皿に入れ、室温で７２時間乾燥させた。蒸発により水を除くと、厚さ１mmの白いフィルムが生じた。この白っぽいフィルムは触っても粘着性でなく、皿からきれいにはぎ取ることができた。この柔らかいゴム状フィルムをこの皿から取り出して、ゴム弾性があることが観察された。それはこのフィルムが少し引き伸ばして、離すと完全に元に戻ったからである。

【００９７】

（例１５）

例７で調製したエマルジョン２５ｇを、１００×１５mm標準ポリスチレンペトリ皿に入れ、室温で７２時間乾燥させた。蒸発により水を除くと、厚さ１mmの白いフィルムが生じた。この白っぽいフィルムは触っても粘着性でなく、皿からきれいにはぎ取ることができた。この柔らかいゴム状フィルムをこの皿から取り出して、ゴム弾性があることが観察された。それはこのフィルムが少し引き伸ばして、離すと完全に元に戻ったからである。

フロントページの続き

(72)発明者　ジェフリー　アラン　コーサル
アメリカ合衆国，ミシガン，ミッドランド，ブラッサム　サークル　４６０７

審査官　前田　孝泰

(56)参考文献　特開平０４－２２７９３２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２８６４３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２３４８０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０００００６（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２７２６３４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０１４６２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０９２６０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１４１０２９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１３０５１２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３０１２８０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１２２５４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１３１６６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１９２０４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１３５２６１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０４４６５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０４８９２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０４７５４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 77/00- 77/62
C08L 83/00- 83/16
A61K 8/00- 8/99
CA(STN)
REGISTRY(STN)